

## Ultramicro nm electrode and ultramicro sensor

**Patent number:** CN1110786  
**Publication date:** 1995-10-25  
**Inventor:** XUEJII ZHANG (CN); XINGYAO ZHOU (CN); WUMING ZHANG (CN)  
**Applicant:** UNIV WUHAN (CN)  
**Classification:** G01N27/30; G01N27/30; (IPC1-7): G01N27/30  
- international:  
- european:  
**Application number:** CN19941004755 19940429  
**Priority number(s):** CN19941004755 19940429

### Also published as:

CN1040043C (C)

### Report a data error here

#### Abstract of CN1110786

Ion beam etching technique is used to make up electrode with minimal size of 30 nm. The electrode features controllable size, molecule-class surface smoothness and high mechanical strength, so it may be used for measuring in single cell. A volto insulating method is disclosed to make up nm-class disk electrode with excellent electrochemical performance. The electrode and its supporter are sealed in vacuum to avoid pollution. The nm-class ultramicro pH sensor is made up by chemical trimming of said electrode.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94104755.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

G01N 27/30

[43]公开日 1995年10月25日

[22]申请日 94.4.29

[71]申请人 武汉大学

地址 430072湖北省武汉市珞珈山

[72]发明人 张学记 周性尧 张悟铭

[74]专利代理机构 武汉大学专利事务所

代理人 余鼎章

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 纳米级超微电极及超微传感器

[57]摘要

本发明公开了一种纳米级超微电极及超微传感器的制造方法。本发明采用离子束刻蚀技术，制得的电极尺寸的最小直径可达30nm。和已有的制备技术相比，用本法制备的纳米电极具有尺寸可控。由于采用离子束将电极表面的原子一个个打掉，电极的表面干净、光滑，具有分子级的平整度；电极机械强度高，可用于单个细胞内的测试。提出用电聚合绝缘化方法，制得了纳米级盘电极。电极的电化学性能优良。提出在真空情况下封合支撑体与电极材料的方法，避免了电极的污染。首次在纳米电极上进行化学修饰，制备成功了纳米级超微pH传感器。

(BJ)第1456号

## 权 利 要 求 书

1. 一种采用离子束刻蚀法技术制作纳米级超微电极和修饰纳米电极表面制作成超微传感器的制作方法,其特征在于:以离子束轰击纳米级微碳纤维和金属超微电极的尖端,制得纳米级的电极尖端,并在制好的纳米级柱电极表面电聚合了一层 3-烯丙基邻苯二酚纳米级的绝缘层,再将电极尖端切开而显露出平面,而成为纳米级盘电报,并对纳米级电极表面修饰聚苯胺制成 pH 传感器;最后将制作好的纳米级电极在真空下与电报支撑体、电极材料结合在一起;所制作成的电极的最小直径可达 30nm。
2. 按权利要求 1 所述的纳米级电极,其特征在于:离子束轰击碳纤维或金属尖端,所选离子束的参数为:加速电压  $V \leq 2000$  至  $8000KV$ , 离子束流  $\geq 0.1$  到  $20mA$ ,掠射角  $\theta \geq 10$  到  $35^\circ$ ,转靶速度  $\omega \geq 5$  到  $85rpm$ ,轰击时间  $t \geq 2$  到  $20hr$ ,真空度  $\tau \geq 0.0001$  到  $0.005Pa$ ;
3. 按权利要求 1 所述的纳米级电极表面绝缘层,其特征在于:电聚合的电解液组成为 3-烯丙基邻苯二酚:  $\geq 0.05$  到  $0.2$  摩尔/升,苯酚:  $\geq 1.0 \times 10^{-6}$  到  $1.0 \times 10^{-4}$  摩尔/升,丁醇:  $\geq 0.1$  到  $0.5$  摩尔/升,将它们溶解在  $\geq 20$  到  $80\%$  的甲醇水溶液中,用  $NH_3 \cdot H_2O$  调节 pH 值到  $\geq 8.5$  到  $10.0$  范围;聚合电压:  $\geq 3.0$  到  $4.0V$ ;聚合时间:  $\geq 5$  到  $15min$ ;交联温度:  $\geq 120$  到  $250^\circ C$ ;交联时间:  $\geq 10$  到  $30min$ ;
4. 按权利要求 1,2 所述的纳米级电极,其特征在于:采用在真空下加热,把支撑体玻璃毛细管与碳纤维或金属电极材料封合。

# 说 明 书

## 纳米级超微电极及超微传感器

本发明公开了一种纳米级超微电极及超微传感器的制造方法。所属技术领域为分析化学、电分析化学、电化学传感器。

纳米超微电极的研究进展不快，其主要原因是纳米超微电极的制作技术难度大，即使制得纳米超微电极，也因种种原因，大部分不能实用。White 等人 [H. S. White et. al., J. Phys. Chem. 1987, 91, 3559] 报道了纳米级铂带电极的制备方法，我们[张学记、张悟铭、周性尧、王柱《高等学校化学学报》1993, 14 (7) 927]对纳米级金带电极进行了详尽的制备、表征研究。Penner 等人[R. N. Penner et. al., Sci. 1990, 250, 1180]提出了用加热拉制的方法制备纳米铂盘电极。上述工作，为纳米电极的理论研究打下了一定的基础。但是，上述电极虽然称作纳米电极，但整个电极的尺寸却比较大，电极是包埋在一大支撑体内，不可能用于微区分析，使电极的应用受到极大的限制。此外，有些制作工艺（如加热拉制法）很难保证电极的重复性。最近，Ewing 等人[A. G. Ewing et. al., Anal. Chem. 1992, 64, 1368]在火焰中刻蚀碳纤维，制得了纳米碳纤维电极（尖端直径 400nm 左右），为纳米电极在微区的应用向前推动了一步。但用此法制得电极的成功率低，不可能制得相同的电极。用此法得到的电极表面粗糙，强度差，既不适合做理论研究，也很难用于实际应用。特别是在用于细胞内的物质分析方面，这种电极就更无能为力了。

本发明的目的是：采用离子束刻蚀法技术，制备尺寸可控，表面光滑，机械强度高，电化学性能良好的纳米级超微碳纤维电极及其它的金属超微电极；提出在制好的纳米级柱电极表面电聚合 3-烯丙基邻苯二酚纳米级绝缘层，再将电极尖端切开露出平面的方法制得纳米级盘电极。首次在纳米级电极表面修饰聚苯胺制成了 pH 传感器。

为实现本发明目的所采取的技术措施：

1. 离子束轰击碳纤维的尖端，制得纳米级的电极尖端。轰击时，实验参数：加速电压  $V_0 = 2000 - 8000eV$ ，离子束流  $I = 0.1 - 20mA$ ，掠射角  $\theta = 10 - 35^\circ$ ，转靶速度  $\omega = 5 - 85rpm$ ，轰击时间  $t = 2 - 20hr$ ，真空度  $\tau = 0.05 - 0.0001Pa$ 。
2. 碳纤维与同轴屏蔽线采用银粉导电胶连接，连接后在  $60 - 80^\circ C$  下放置  $0.5 - 2hr$ 。
3. 采用在真空下加热，将支撑体玻璃毛细管与碳纤维或金属电极封合，避免了电极表面的污染。

4. 采用电聚合 3-烯丙基邻苯二酚的方法进行绝缘化。实验条件：电解液组成为：0.05—0.2mol/L 3-烯丙基邻苯二酚， $1.0 \times 10^{-4}$ — $1.0 \times 10^{-6}$ mol/L 苯酚和 0.1—0.5mol/L 丁醇，溶解在 20—80% 的甲醇水溶液中，用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 至 8.5—10.0 范围。聚合电位：3.0—4.0V，聚合时间 5—15min，交联温度 120—250℃，交联时间 10—30min。

用本发明制得的纳米电极，有以下几个优点：1. 制得的电极尺寸可控，可制得的最小有效尖端可达 30nm。2. 由于采用离子束轰击技术，将碳纤维表面的原子一个个“打”掉，所以碳纤维的表面具有分子级的平整光滑度，碳纤维由尖端向后呈针状均匀增粗，制得的电极表面非常清洁，强度高。故电极具有良好的电化学性能，又可容易地插入单个细胞内进行测量。进入细胞，既要求电极的强度高，又要求电极的表面光滑，这样，细胞膜与电极间容易封接。3. 成功率高。由于是采用离子束刻蚀，各种参数都可严格控制，排除了火焰刻蚀法中的人为“技巧”等因素。4. 电极重现性好。只要控制参数一致，就会得到参数相同的电极。5. 可批量生产。为纳米电极和纳米传感器的商品化迈出了关键的一步。

制得的电极已首次成功地插入直径仅 10μm 的单个神经细胞，并进行动态分析。94 年 3 月 31 日国家教委对此项目进行了鉴定，认为对碳纤维超微电极的制作首次采用的等离子束刻蚀技术及所制得的纳米级碳纤维超微电极，处于国际领先地位。该电极又成功地插入单个神经细胞内进行测试，这是一项重大突破。因此，该成果处于国际先进水平。

附图说明：图 1 是电极的示意图。图 1 中 1 为碳纤维；2 为绝缘层；3 为电极尖端；4 为电极中碳纤维与玻璃尖端毛细管的结合面；5 为碳纤维与导线的接点；6 为玻璃毛细管；7 为导线；8 为环氧树脂。图 2 为本发明制得电极的电镜照片。图 3 为用火焰法制得的电极的电镜照片。

实施例：以表面清洁处理好的直径 7μm 的碳纤维。用银粉导电胶将其与导线连接。在 70℃ 下，放置 1hr，将其在显微镜下穿入一拉制好的毛细管（其尖端直径为 10μm）露出约 10—100μm 的碳纤维。背后的导线与毛细管用环氧树脂固定，在真空下将毛细管尖端加热封熔，在离子束流中将碳纤维尖端刻蚀成纳米级，具体参数  $V_s = 4000\text{kV}$ ,  $I = 5\text{mA}$ ,  $\theta = 15^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 10\text{rpm}$ ,  $t = 10\text{h}$ ,  $\tau = 0.0005\text{Pa}$  得到纳米柱电极。

将上述电极在聚合电位  $V = 3.5\text{V}$ ，聚合时间  $t = 10\text{min}$ ，电解液组成：0.1mol/L 3-烯丙基苯二酚， $100 \times 10^{-6}$ mol/L 苯酚和 0.15mol/L 丁醇，溶剂为 1:1 甲醇水溶液，用氨水调至 pH=9.2，得到纳米级聚合膜，将此电极用二次水，乙醇分别超声洗涤 5min，在 140℃ 下交联 20min，然后在显微操作系统中将电极尖端切去一点露出纳米盘电极。

## 说 明 书 附 图

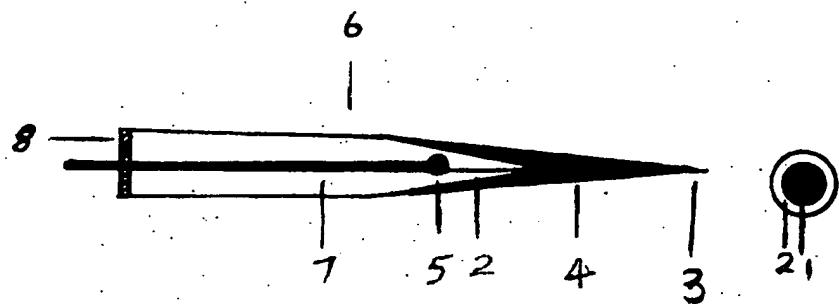
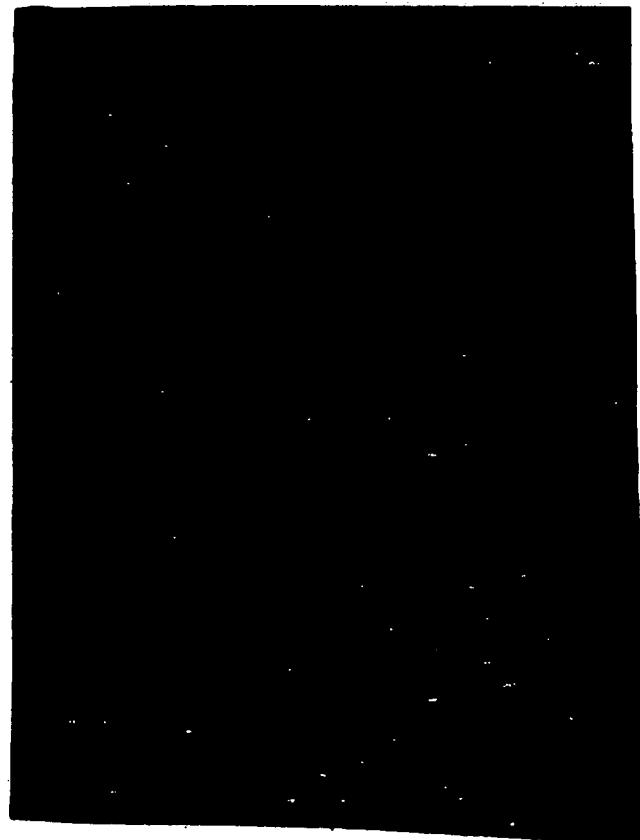


图 1 电极的示意图



1004  
85.4

图 2 本发明制得由聚丙烯酰胺

## 说 明 书 附 图



图 3 火焰法制得的电极的电镜照片

1004

25.4